

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-120649

(43)Date of publication of application : 22.09.1981

(51)Int.Cl.

C07C 87/64
C07C121/48
// H01B 1/12
H01L 35/24

(21)Application number : 55-022958

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.02.1980

(72)Inventor : MISUMI SOICHI
SAKATA YOSHIMITSU
NATSUME FUMITSUGU
ENOKI TOSHIAKI

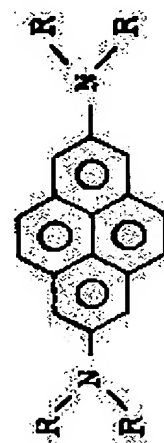
(54) 2,7-BIS DIALKYLAMINO PYRENE-TETRACYANOQUINODIMETHAN COMPLEX

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The titled complex expressed by the formula (R is alkyl).

USE: An electrically conductive material and a material for a heat-sensitive sensor, etc.

PROCESS: A hot tetracyanoquinodimethan solution in acetonitrile is dropped to a hot solution of 2,7-bis (dimethylamino)pyrene in acetonitrile, and the deposited precipitate is filtered. The resultant precipitate is then washed with acetonitrile to afford the complex of the formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

일본공개특허공보 소56-120649호

[첨부그림 1]

㉑ 日本国特許庁 (JP)

㉒ 特許出願公開

㉓ 公開特許公報 (A)

昭56-120649

㉔ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

㉕ 公開 昭和56年(1981)9月22日

C 07 C 87/64

7118-4H

発明の数 1

121/48

7731-4H

審査請求 未請求

// H 01 B 1/12

6730-5E

H 01 L 35/24

6603-5F

(全 3 頁)

㉖ 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピレン-4-
トラシアノキノジメタン錯体

㉗ 発明者 夏目文嗣

和歌山市西小二里三丁目2番21
号

㉘ 特 願 昭55-22958

㉙ 発明者 榎敏明

㉚ 出 願 昭55(1980)2月26日

岡崎市明大寺町字坂下11番地72

㉛ 発明者 三角荘一

㉜ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

豊中市緑丘一丁目18番3号

東京都千代田区丸の内2丁目5

㉝ 発明者 坂田祥光

番2号

吹田市桃山台一丁目1番

㉞ 代理人 弁理士 長谷川一 外1名

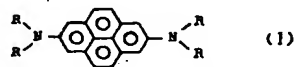
明 細 書

1 発明の名称

2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピレン-4-
トラシアノキノジメタン錯体

2 特許請求の範囲

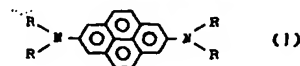
(1) 一般式(I)



(式中 R はアルキル基を表わす)

で示される 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)
ピレン-4-トラシアノキノジメタンとの / : / 錯
体

3 発明の詳細な説明

本発明は 2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピ
レン-4-トラシアノキノジメタンとの / : / 錯
体に関するものである。近年、テトラシアノキノジメタン(以下 TCMQ
という)をアクセプターとする電荷移動錯体が高
い電導性を示すことが見出され、各種のドナーとの組合せによる TCMQ 錯体の研究がなされ
ているが、その多くは、比抵抗が濃度の低下と
共に増加する、いわゆる半導体的挙動を示すも
のである。本発明者等は、TCMQ 錯体に通した各種ドナ
ーについて検討を行ない、2,7-ビス(ジアル
キルアミノ)ピレンと TCMQ との / : / 錯体が、
他の多くの錯体と異なり、比抵抗が濃度の低下
と共に減少する、いわゆる金属的有機化合物の
性質を示すことを見出し、本発明に到達した。
すなわち、本発明の発明は、一般式(I)

(式中、R はアルキル基を表わす)

で示される、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)
ピレンと TCMQ との / : / 錯体である。一般式(I)における R (アルキル基)としては、
例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等の
低級アルキル基が挙げられる。

[첨부그림 2]

本発明のTCNQ錯体は、抵抗値がかなり低く、
又、例えば2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレ
ン-TCNQ錯体では、類似化合物のナトラメチ
ル-1-フェニレンジアミンや1,4-ジアミノ
ピレンのTCNQとの錯体が、温度低下と共に比
抵抗が増加するものと異なり、温度低下と共に
比抵抗の値は低下し、いわゆる金属的有機化合
物の挙動を示す。

従つて、本発明のTCNQ錯体は、導電材料や
感熱センサー等の材料としてきわめて有用であ
る。

本発明のTCNQ錯体は、通常のTCNQ錯体の
製造方法により製造することができる。

例えば、2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピ
レンのアセトニトリル溶液とTCNQのアセト
ニトリル溶液を混合することにより、錯体の結晶
が生成する。

2,7-ビス(ジアルキルアミノ)ピレンは新
規な化合物であり、例えば参考例に記載した方
法により製造できる。

量70.7mg(定量的)

5,13-ジアジカルボニル-〔2.2〕メタシクロフ
アン64.5mg(2.05mmol)を加熱還
流している無水ベンゼン15mlに加え、4時間
煮返す。冷却後、塩酸5mlを加え、1時間
加熱還流する。ベンゼンを留去し、析出する橘
色固体をろ別し、ろ液に水酸化ナトリウムを加
えてアルカリ性とし、析出する沈殿をろ別水洗
すると5,13-ジアミノ-〔2.2〕メタシクロフ
アン21.3mg(収率44%)が得られた。

5,13-ジアミノ-〔2.2〕メタシクロフアン

NMRスペクトル(CDCl₃) δ : 6.40(s, J=1.5Hz, 4H)
4.04(t, J=1.5Hz, 2H), 3.2(br.s,
4H), 2.9/と2.08(AB, J=7.8Hz, 4H)ppm

参考例2 2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレンの製造

5,13-ジアミノ-〔2.2〕メタシクロフアン
36mg(0.15mmol)をリン酸トリメチル10
mlとこし、窒素気流下約120℃で10時間
煮替し、冷却後水酸化ナトリウム3gの水(3

特開昭56-120649(2)

参考例1 5,13-ジアミノ-〔2.2〕メタシクロフアン²の製
造

5,13-ジホルミル-〔2.2〕メタシクロフ
アン1.202g(4.55mmol)をアセトン80
mlに溶解し、三酸化クロム2gの硫酸(無水酸
2.2ml+水10ml)溶液を氷冷下に滴下し、滴
下終了後室温で7時間攪拌した。水を加えて生
成する沈殿をろ取、水洗した。5,13-ジカル
ボキシ-〔2.2〕メタシクロフアン1.310g
(収率77%)が得られた。

5,13-ジカルボキシ-〔2.2〕メタシクロフアン

IRスペクトル: 1670cm⁻¹(C=O)

5,13-ジカルボキシ-〔2.2〕メタシクロフ
アン667mg(2.25mmol)をチオニクロ
リド20mlと混合し、4時間加熱還流し、減圧
下チオニクロリドを留去する。ナトラヒドロ
フラン20mlを加え、氷冷下ナトリウムアジ
ド0.35gの水(5ml)溶液を滴下し、1時間攪
拌する。水を加えると5,13-ジアジカルボ
ニル-〔2.2〕メタシクロフアンが沈殿する。収

率)溶液を加え、80~100℃で1時間煮替
する。ベンゼンで抽出し、ベンゼン層を水洗、
無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ベンゼンを留
去後、アルミナシリカカラム(溶媒ベンゼン)
でろ過し、ベンゼンを留去し、エタノールから
再結晶すると2,7-ビス(ジメチルアミノ)-
4,5,9,10-テトラヒドロピレン2.3mg(収率
50%)が得られた。

2,7-ビス(ジメチルアミノ)-4,5,9,10-テトラヒドロピレン

NMRスペクトル(CDCl₃) δ : 6.54(s, 4H), 2.44(s,
8H), 2.97(s, 12H)ppm

2,7-ビス(ジメチルアミノ)-4,5,9,10-
テトラヒドロピレン1.5mgと5%パラジウム
-活性炭0.05gを、テカリン2ml中、窒素気
流下、10時間加熱還流する。ベンゼンを加え、
パラジウム-活性炭をろ別し、ろ液から4規定
塩酸で抽出し、塩酸液を水酸化ナトリウムでア
ルカリ性にし、塩化メチレンで抽出する。塩化
メチレン層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで
乾燥し、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロ

[첨부그림 3]

マトグラフKより分離すると、2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレン3mg(収率20%)が得られる。

2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレン

白色ブリスム状結晶

溶液は螢光を有する

マススペクトル $M^+ 248$

NMRスペクトル($CDCl_3$) δ : 7.88(s, 4H), 7.55(s,

4H), 3.11(s, 12H)ppm

m.p. 223~4°C(エタノール再結晶エタノールヘキサン再結)

UVスペクトル(エタノール) λ_{max} 328nm(ϵ 13100)

317nm(ϵ 15000)

328nm(ϵ 12000)

344nm(ϵ 25000)

443nm(ϵ 2300)

元素分析(重量%) C H N

$C_{20}H_{20}N_4$ としての計算値 83.30 6.99 9.71

分析値 83.08 6.93 9.83

実施例 2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレン
-テトラシアノキノジメタン錯体の製造

この粉末錯体の比抵抗の温度依存性を測定した所、 ρ の値になり、比抵抗は温度の低下と共に減少し、有機半導体というよりは金属的有機化金属としての性質を示す。

例 / 比抵抗の温度依存性

温度(°K)	比抵抗($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
88	131.6
99	123.8
110	137.3
122	150.3
133	142.3
146	143.3
159	147.3
170	150.3
182	152.7
193	153.0
209	157.0
220	160.3
233	161.9
246	160.8
260	160.7
272	161.3

特開昭56-120649(3)

2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレン6mg(0.02mmol)の無アセトニトリル(3ml)溶液に、テトラシアノキノジメタン5mg(0.025mmol)の無アセトニトリル(3ml)溶液を滴下し、析出する沈殿をろ取し、アセトニトリルで洗浄すると、2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレン-テトラシアノキノジメタン錯体10mgが得られる。

暗青色微結晶

m.p. 230°C以上(分解)

IRスペクトル $2220cm^{-1}$ (CN)

UVスペクトル(ジメチルスルホキシド) λ_{max} : 293, 318,

332, 349, 404, 700-900nm

元素分析(重量%) C H N

1:1錯体としての計算値 78.03 4.91 17.06

分析値 77.88 4.90 16.94

応用例

2,7-ビス(ジメチルアミノ)ピレンとTCNQの1:1錯体の粉末を加圧成膜して比抵抗を測定した所、 $\rho=160\Omega cm^{-1}$ (13°C)であつた。